

Ceramic evaporation material

Patent number: DE19623587
Publication date: 1997-12-18
Inventor: LEUSHAKE UWE (DE)
Applicant: DLR DEUTSCHE FORSCHUNGSANSTALT (DE);
HERMANN REISSNER STIFTUNG (DE)
Classification:
- international: **C23C14/08; C23C14/08;** (IPC1-7): C03C17/245;
C23C14/08; C04B35/10; C04B35/48; C23C14/06;
F01D5/28
- european: C23C14/08D; C23C14/08H
Application number: DE19961023587 19960613
Priority number(s): DE19961023587 19960613

Also published as:

EP0812930 (A1)

EP0812930 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for DE19623587

Abstract of corresponding document: **EP0812930**

A ceramic vapour source (ingot) for a PVD process consists of an unsintered mixture of 50-90 (60-85) vol.% coarse powder and 10-50 (15-40) vol.% fine powder, the mean particle diameter of the fine powder being no greater than one-third (one-fifth to one-tenth) of that of the coarse powder. The powder composition is selected from metal and/or transition metal oxides, nitrides, carbides, borides and silicides, preferably non-stabilised (yttrium oxide-free) zirconium oxide or aluminium oxide. Also claimed is a process for producing the above vapour source by pressing an especially homogeneous mixture of coarse and fine powders optionally with addition of a pressing aid, forming the resulting pressing to the desired size and evaporating any pressing aid present by heat treating at below the sintering start temperature.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 23 587 A 1**

⑤ Int. Cl.®:
C 23 C 14/08
C 23 C 14/06
C 04 B 35/48
C 04 B 35/10
F 01 D 5/28
// C 03 C 17/245

⑲ Aktenzeichen: 196 23 587.1
⑳ Anmeldetag: 13. 6. 96
㉓ Offenlegungstag: 18. 12. 97

DE 196 23 587 A 1

⑦① Anmelder:
DLR Deutsche Forschungsanstalt für Luft- und
Raumfahrt e.V., 51147 Köln, DE;
Hermann-Reissner-Stiftung, 70569 Stuttgart, DE

⑦④ Vertreter:
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col.,
50667 Köln

⑦② Erfinder:
Leushake, Uwe, 51147 Köln, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DE 42 14 725 C2
DE 42 14 724 C2
DE 42 14 719 A1
DE 39 08 322 A1
GB 22 16 546 A
US 54 18 003

JOHNER, G., WILMS, V.: Keramiksichten zur
Wärmedämmung in Turbinengehäusen. In:
Technische Keramik, Vulkan-Verlag, Essen 1988,
S. 311-316;
LENK, R.: Hot Moulding - An Interesting Forming
Process. In: DKG 72, 1995, No. 10, S. 636-639;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Keramische Verdampfermaterialien

⑤⑦ Gegenstand der Erfindung sind keramische Verdampfer-
materialien (Ingots) für die Beschichtung von Gegenständen
mittels physikalischem Abscheiden aus der Gasphase. Ne-
ben der Herstellung und der Verwendung werden kerami-
sche Verdampfermaterialien beschrieben, die ein nicht
gesintertes Gemisch wenigstens zweier Pulverfraktionen
eines grobkörnigen und eines feinkörnigen Pulvers umfas-
sen.

DE 196 23 587 A 1

Beschreibung

Gegenstand der Erfindung sind keramische Verdampfermaterialien (Ingots) für die Beschichtung von Oberflächen mittels physikalischer Abscheidung aus der Gasphase, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie die Verwendung der keramischen Verdampfermaterialien zur Beschichtung von Gegenständen.

Die Beschichtung von Werkstoffen mittels Keramik hat in der jüngsten Vergangenheit in vielen verschiedenen Anwendungsbereichen an starker Bedeutung gewonnen. Auf diesem Wege können gezielte Eigenschaftskombinationen erreicht werden, die bei der Verwendung unbeschichteten Materials nicht möglich sind.

Für die verschiedenen Anwendungsbereiche haben sich unterschiedliche Beschichtungsverfahren etabliert, beispielsweise das thermische Spritzen oder das physikalische Abscheiden aus der Gasphase für die Herstellung dicker Schichten. Das physikalische Abscheiden aus der Gasphase (PVD) weist gegenüber den anderen Dickschichtverfahren Vorteile im Bereich der Abscheidung kontrollierter Mikrostrukturen dicker Schichten auf. In einer sich über einer überhitzten Schmelze ausbildenden Dampfzelle befindet sich das zu beschichtende Material (Substrat) und aufgrund des Temperaturunterschiedes kommt es zur Kondensation der Dampfphase. Noch in der Gasphase oder während der Kondensation der verdampften Teilchen kann es zu einer Reaktion mit dem vorhandenen Gas kommen (Reaktives Verdampfen). Dieses wird vor allem bei oxidischen Keramiken angewendet, um eine stöchiometrische Abscheidung der zum Teil stark dissoziierenden Oxide zu erreichen. Für die Erzeugung der überhitzten Schmelze kann hochenergetische Strahlung, beispielsweise Laserstrahlung oder Elektronenstrahlung verwendet werden.

Das zu verdampfende Material muß in einer für den Prozeß geeigneten Form vorliegen. Bei kleineren Anlagen (Labormaßstab) wird das Material, oft als Granalien (grobes Pulver) in einem Tiegel liegend, verdampft. Diese Verfahrensvariante erfordert kaum eine besondere Aufbereitung des zu verdampfenden Materials, hat aber den entscheidenden Nachteil, daß kein gleichmäßiger und kontinuierlicher Beschichtungsvorgang über einen längeren Zeitraum möglich ist. Diese Kriterien sind jedoch für die industrielle Anwendung und die Herstellung dicker Schichten von entscheidender Bedeutung.

Für industrielle und semiindustrielle Anlagen wurde deshalb ein anderes Materialzuführungskonzept entwickelt. Das zu verdampfende Material wird zu runden Stäben (Ingots), beispielsweise mit Durchmessern von 2 Zoll (≈ 50 mm) oder 2,5 Zoll (≈ 63 mm) und Längen von circa 25 cm, verarbeitet. Diese werden in einem seitlich führenden und unten offenen Tiegel an der Oberfläche aufgeschmolzen und können über einen in der Beschichtungskammer integrierten Fördermechanismus kontinuierlich nachgeführt werden. Somit wird eine homogene und konstante Beschichtung von Gegenständen über einen längeren Zeitraum möglich.

Es zeigt sich jedoch, daß die Herstellung der Ingots und die sich daraus ergebenden Ingot-Eigenschaften einen deutlichen Einfluß auf das Verdampfungsverhalten der Ingots selber und die Qualität der abgeschiedenen Schichten haben. Für den Verdampfungsprozeß wird eine ruhige, nicht spritzende Schmelzbadausbildung gefordert. Die Schmelze sollte chemisch homogen sein, was sowohl durch die Verwendung von chemisch homogenisierten Pulvern als auch durch eine in der Schmelze stattfindende Homogenisierung (durch Konvektion) bei der Verwendung von inhomogenen Pulvern erreicht werden kann.

Als besonders kritisch für die Verwendung der Ingots haben sich die instationären Betriebsphasen (Aufheizen, Abkühlen und kurzzeitige Leistungsabschaltung durch Überschlüge) erwiesen. In diesen Phasen kommt es durch den ausgeprägten Temperaturunterschied bei konventionellen dichten bzw. partiell gesinterten keramischen Materialien oft zum katastrophalen Versagen durch Bruch des Ingots. Aus diesem Grunde wird als eine Anforderung an das Ingot eine für diese Belastungen ausreichend hohe Thermoschockbeständigkeit definiert. Dies wird im allgemeinen durch eine ausreichende Restporosität realisiert.

Während der Beschichtung der Gegenstände finden im Ingot weitere Reaktionen statt. Die Verdampfungsrate beim PVD-Verfahren ist proportional zur Temperatur, und deshalb wird zum Erzielen hoher Beschichtungsrate angestrebt, das Schmelzbad möglichst hoch zu überhitzen (bis zu 4000°C). Aufgrund der geringen Wärmeleitfähigkeit der keramischen Werkstoffe entsteht in der unter dem Schmelzbad liegenden Zone ein steiler Temperaturgradient. Entsprechend laufen unterschiedliche Vorgänge in einem räumlich eng begrenzten Gebiet ab. Für den gesamten thermisch beanspruchten Bereich stellt sich, entsprechend der lokalen Temperatur, eine entsprechende lokale thermische Dehnung ein. Bei Temperaturen oberhalb der Sinterstarttemperatur kommt es durch Sintervorgänge zu einer gegenläufigen Volumenschrumpfung. Das Zusammenspiel dieser Mechanismen kann zum Versagen des Ingots während der Beschichtung führen.

Als weitere Anforderungen an das Ingot wird ferner eine konstante Dichte über die Ingot-Höhe gefordert. Aus maschinentechnischen Gründen müssen weiterhin bestimmte Forderungen an die Genauigkeit der Ingotgeometrie und die Handhabbarkeit (hier vor allem Grünfestigkeit) gestellt werden. Die Ingots werden im allgemeinen durch eine mechanische Bearbeitung (Drehen oder Rundschleifen) auf das gewünschte Maß gebracht.

Im Handel erhältlich sind nur Yttriumoxid (Y_2O_3)-teilstabilisierte Zirkonoxidingots, — die über ein aufwendiges Aufbereitungs- und Sinterverfahren hergestellt werden. DE 43 02 167 C1 beschreibt ein Target aus Zirkonoxid und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Zur Herstellung von Wärmedämmschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen mittels Elektronenstrahlverdampfung (EB-PVD) werden Targets aus Zirkonoxid beschrieben, die thermoschockbeständig sein sollen. Solche Targets enthalten neben Zirkonoxid 0,5 bis 25 Gew.-% Yttriumoxid, beide mit einer Reinheit von wenigstens 99,8%. Das Zirkonoxid muß zu 50 bis 80 Gew.-% als monokline Phase vorliegen und die Targets eine Sinterdichte von 3,0 bis 4,5 g/cm^3 besitzen. Die Herstellung der Targets erfolgt durch Pressen und Sintern von Zirkonoxid/Yttriumoxidgemischen zu entsprechenden Formkörpern. Es wird als vorteilhaft beschrieben, Pulver zu verwenden, deren mittlere Partikelgröße d_{50} unterhalb 50 μm liegt, wobei mehr als 90 Gew.-% der Teilchen 0,4 μm und größer und mehr als 50 Gew.-% 1 μm und größer sein müssen.

In der US-PS 4 676 994 wird eine dichte keramische Schicht auf Substraten beschrieben, wobei die Schicht eine Dichte von mehr als 94% der theoretischen Dichte aufweist. Über das hier zu verwendende Target werden

keine näheren Angaben gemacht.

Aus der DE 39 08 322 A1 sind Sinterkörper aus Zirkonoxid bekannt, die als Targets zum Aufdampfen optischer Schichten dienen. Das dort verwendete Zirkonoxid kann 50 bis 2000 ppm Calciumoxid enthalten und muß eine Reinheit von mindestens 99% aufweisen. Außerdem müssen die Targets eine Dichte von mehr als $4,9 \text{ g/cm}^3$ (80% relative Dichte) besitzen. Geringere Dichten sollen sich negativ auf die Qualität der aufgedampften Schichten auswirken. Bei Verwendung von 0,2% Calciumoxid bilden sich Risse im Target, so daß keine stabilen Hochtemperaturphasen des Zirkonoxid mit diesen Targets erzeugt werden können, die für die Herstellung von Wärmedämmschichten erforderlich sind.

Der Begriff "Sintern" kennzeichnet einen wichtigen Verfahrensschritt in der Pulvermetallurgie. Dabei handelt es sich um eine thermische Verdichtung von Pulvern bzw. Pulverpreßlingen über Diffusionsvorgänge, in der Regel ohne Beteiligung schmelzflüssiger Phasen. Ein Sonderfall stellt hier das Flüssigphasensintern da. Die Sintertemperatur liegt in der Regel im Bereich von einhalb bis dreiviertel der Schmelztemperatur des niedrigst schmelzenden Materials. Phänomenologisch lassen sich drei Stadien des Sinterns unterscheiden:

1. Wachstum der Teilchenkontakte durch Bildung sogenannter Sinterbrücken.
2. Ausbildung eines zusammenhängenden Porenskeletts. Die ursprünglichen Teilchen verlieren ihre Identität, es erfolgt Schwindung und Ausbildung neuer Korngrenzen.
3. Porenrundung und -eliminierung mit weiterer Schwindung. Verbleibender Porenraum wird zunehmend von außen unzugänglich (geschlossene Poren). Im Grenzfall erfolgt vollständige Verdichtung.

Zur Vermeidung von Oxidationen kann dieser Vorgang unter Schutzgasatmosphäre oder im Vakuum durchgeführt werden. Das Sintern ist ein Verfahrensschritt, der sowohl für Metalle als auch für Keramiken Anwendung findet. Er unterscheidet sich gegenüber der Verdichtung durch Pressen durch die Ausbildung von Festkörperbrücken über Diffusion, wobei sowohl Oberflächen-, Korngrenzen- und Volumendiffusion eine Rolle spielen können. Je nach Sintertemperatur und Aktivierungsenergie der entsprechenden Diffusionswege tragen die unterschiedlichen Mechanismen zur Verdichtung bei.

Die Erhöhung der Wirkungsgrade von Verbrennungsmotoren oder auch Turbinen läßt sich nur über eine erhöhte Verbrennungstemperatur realisieren. Aktuelle Forschungsarbeiten zeigen deshalb Entwicklungen zu neuen und komplexeren Schichtsystemen im Bereich der thermischen Schutzschichten auf. Das umfaßt sowohl die Verwendung anderer Stabilisatoren für das bisher konventionell verwendete Yttriumoxid stabilisierte Zirkonoxid als auch die Entwicklung komplett neuer keramischer thermischer Schutzschichten. Somit gewinnt die Herstellung von Ingots entsprechender chemischer Zusammensetzung an grundlegender Bedeutung für diese Entwicklung und deren spätere industrielle Umsetzung. Erst durch die Entwicklung neuer Aufbereitungsverfahren ist die Grundlage für die weiteren Aktivitäten in diesem Bereich geschaffen worden.

Das Herstellungsverfahren der zur Zeit kommerziell erhältlichen teilstabilisierten Zirkonoxid-Ingots läßt sich aufgrund der durchgeführten pulver- und werkstoffspezifischen Sinterbehandlungen nicht auf andere chemische Zusammensetzungen oder keramische Materialien erweitern und ist aufgrund der Vielzahl von durchgeführten Sinter- und Calcinierungsbehandlungen sehr komplex und kostenintensiv.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht somit in der Bereitstellung von kostengünstig herstellbaren thermoschockbeständigen keramischen Verdampfermaterialien (Ingots) mit einer definierten chemischen Zusammensetzung, die bedingt durch die Auswahl an möglichen Ausgangsmaterialien, eine große Vielfalt im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung der Beschichtungsmaterialien erlaubt.

Die vorgenannte Aufgabe wird gelöst in einer ersten Ausführungsform durch keramische Verdampfermaterialien (Ingots) für die Beschichtung von Gegenständen mittels physikalischem Abscheiden aus der Gasphase umfassend ein nicht gesintertes Gemisch wenigstens zweier Pulverfraktionen aus 50 bis 90 Vol.-% eines grobkörnigen Pulvers und 10 bis 50 Vol.-% eines feinkörnigen Pulvers, wobei der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} des feinkörnigen Pulvers höchstens ein Drittel des mittleren Partikeldurchmessers des grobkörnigen Pulvers beträgt.

Der Kern der vorliegenden Erfindung basiert auf einer speziellen Pulveraufbereitung. Das zu verdampfende Material muß in wenigstens zwei definiert unterschiedlichen Pulverfraktionen vorliegen. Beide Pulver sollten eine möglichst enge Streubreite der jeweiligen Partikelgröße aufweisen. Ein Pulver sollte einen möglichst großen mittleren Partikeldurchmesser aufweisen, das Andere einen möglichst geringen Durchmesser.

Bei der Mischung bimodaler Pulver (Pulver mit zwei unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen) lassen sich bei bestimmten Mischungsverhältnissen der Pulver untereinander Preßlingsgründichten, die höher sind als die Gründichten der jeweiligen Ausgangspulver, erreichen. Dies basiert auf einer Einlagerung der kleineren Pulverpartikel in die Zwischenräume der sich berührenden größeren Partikel. Somit lassen sich relative Preßlingsgründichten einstellen, die sonst nur über partielle Sinterbehandlungen zu erreichen sind. Über das Mischungsverhältnis der einzelnen Pulver zueinander läßt sich ferner die Gründichte in einem weiten Dichtebereich variieren und somit den Anforderungen für die konventionellen Ingots entsprechend anpassen. Aufgrund der Vielseitigkeit des Verfahrens lassen sich viele unterschiedliche Pulver aneinander anpassen und entsprechend aufbereiten. Aus diesem Grunde ist es nicht möglich das Verhältnis der Pulvergrößen nach oben zu begrenzen. Theoretisch ist sogar ein unendlich großes Verhältnis der beiden Pulverpartikelgrößen erstrebenswert. Im Falle der Mischung von mehr als zwei Pulverfraktionen (polymodale Partikelgrößenverteilung) sind die Mengenanteile der Mischungsverhältnisse der Zahl der Pulverfraktionen anzupassen.

Die beiden Pulver müssen über einen nassen oder trockenen Mahl/Mischvorgang homogenisiert werden, wobei möglichst keine Veränderung der vorher eingestellten Partikelgrößenverteilung stattfinden sollte (geeignete Wahl des Mahl/Mischverfahrens und Parameter). Zum Zwecke der homogenen Verpreßbarkeit kann der Pulvermischung im ausreichenden Maße Preßhilfsmittel im flüssigen bzw. festem Zustand zugegeben

werden. Bei der Verwendung von flüssigen Suspensionen muß dieses nach dem Mischen durch ein geeignetes Verfahren wieder entzogen werden. Die bimodale Pulvermischung wird vor der Formgebung gesiebt und anschließend fließfertig granuliert. Neben der homogenen Verpreßbarkeit vermeidet die Verwendung von Preßhilfsmitteln auch die Trennung der einzelnen Pulverfraktionen.

Die Formgebung erfolgt entweder durch axiales Pressen mit anschließender isostatischer Nachverdichtung oder direkt über isostatisches Pressen. Aufgrund der fehlenden plastischen Verformung keramischer Pulver führt eine Variation der Formgebungsparameter nur zu einer geringfügigen Beeinflussung der Gründichte. Limits ergeben sich dadurch, daß ein zu hoher Preßdruck aufgrund von Überpressungen sich negativ auf das Verhalten der Ingots auswirkt, bei einem zu geringen Preßdruck erreicht man nicht die für die weitere Handhabung erforderliche Grünfestigkeit. Es ist deshalb notwendig, den Preßdruck den Anforderungen und der Geometrie entsprechend zu optimieren. Bei der Herstellung flacher Ingots (Höhe < Durchmesser) empfiehlt sich die Kombination von axialer und isostatischer Formgebung. Bei hohen Ingots empfiehlt sich die direkte isostatische Formgebung um die negativen Effekte von Werkzeugreibung zu vermeiden.

Nachfolgend kann der Preßling mechanisch auf das gewünschte Maß bearbeitet werden, wobei hier entweder die Bearbeitung mittels Rundschleifmaschinen oder Drehen möglich ist. Die Grünfestigkeit der Ingots ist, insbesondere durch die verwendeten Preßhilfsmittel, für eine mechanische Bearbeitung ausreichend.

Abschließend muß durch eine Wärmebehandlung, gegebenenfalls unter Vakuum, das gegebenenfalls zugefügte Preßhilfsmittel wieder entzogen werden, wobei hier deutlich unterhalb der Sinterstarttemperatur geglüht werden muß. Die Temperatur und Temperaturführung wird so gewählt, daß die zugegebenen Preßhilfsmittel verdampfen und aus dem Preßling ohne Schädigung desselben austreten können.

Die besonderen Vorteile der vorliegenden Erfindung liegen darin, daß

- das Prinzip sich über eine Vielzahl zur Verdampfung in Frage kommenden keramischen Materialien übertragen läßt,
- sinterlose Herstellung bei Raumtemperatur einfach ist
- aufgrund der fehlenden Sinterbrücken sich weitere Vorteile ergeben:
 - auftretende Volumenänderungen durch Phasenumwandlungen bedingen nicht das Versagen des Ingots und deshalb muß die Phasenzusammensetzung der verwendeten Pulver nicht näher spezifiziert werden
 - geringere Wärmeleitfähigkeit des Ingots und somit bessere Schmelzbadkontrolle
 - geringere Wärmeleitfähigkeit führt zu geringeren thermischen Verlusten
 - Verringerung der entstehenden thermischen Spannungen während der stationären und instationären Betriebsphasen durch das Ablösen oder Verschieben der Pulverpartikel untereinander
 - Verringerung beziehungsweise Stoppen des Rißwachstums
 - die Thermoschockbeständigkeit wird nur unwesentlich von der Dichte beeinflusst
- die Verwendung größerer Pulverpartikel zu einer Verringerung der Sinterneigung der thermisch hoch beanspruchten Zone führt und somit die dadurch entstehende Spannung verringert.

Eine bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen keramischen Verdampfermaterialien ist dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch wenigstens zweier Pulverfraktionen grobkörniges Pulver in einer Menge von 60 bis 85 Vol.-% und feinkörniges Pulver in einer Menge von 15 bis 40 Vol.-% umfaßt. Innerhalb dieses Mengenbereiches sind besonders gute keramische Verdampfermaterialien herzustellen, die eine sehr hohe relative Dichte aufweisen und somit geeignet sind, eine große Menge an zu verdampfendem Material zur Verfügung zu stellen.

Bei den Verdampfermaterialien des Standes der Technik spielt die relative Dichte des Ingots eine entscheidende Rolle, da über eine ausreichende Restporosität die notwendige Thermoschockbeständigkeit eingestellt wird. So ist es im Stand der Technik nicht üblich, keramische Verdampfermaterialien mit relativen Dichten von mehr als etwa 60 bis 70% herzustellen. Mit Hilfe der vorliegenden Erfindung ist es jedoch möglich, relative Dichten von 50 bis 80%, insbesondere 70 bis 80% zu erreichen. Diese hohen relativen Dichten sind dadurch erhältlich, daß das feinkörnige Pulver in Hohlräume des grobkörnigen Pulvers eindringt und so die relative Gründichte der erfindungsgemäßen keramischen Materialien auf einen Bereich einstellbar ist, die oberhalb der relativen Gründichten der einzelnen Pulver liegt.

Ein weitere bevorzugte Ausführungsform der erfindungsgemäßen keramischen Verdampfermaterialien ist dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} des feinkörnigen Pulvers höchstens ein Fünftel bis ein Zwanzigstel, insbesondere ein Zehntel des mittleren Partikeldurchmessers des grobkörnigen Pulvers beträgt.

Die Teilchen liegen im nm, μ m oder mm-Bereich üblicherweise als monodisperses Pulver vor, so daß eine Verteilungsdichtekurve gegeben ist, die durch einen minimalen Durchmesser der Teilchen und einem maximalen Durchmesser der Teilchen gekennzeichnet ist. Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung werden die absoluten Partikeldurchmesser des grobkörnigen Pulvers derart eingestellt, daß diese weniger als 20%, insbesondere weniger als 10% Überlappung mit dem absoluten Partikeldurchmesser des feinkörnigen Pulvers aufweisen. Dabei ist es gegebenenfalls möglich, Teilchen ausschließlich aus feinkörnigem Pulver zu verwenden, wobei ein Teil des feinkörnigen Pulver in einem separaten Verfahrensschritt speziell aufbereitet wird. Hierbei ist es gegebenenfalls möglich, den Teil des Pulvergemisches, der den grobkörnigen Pulveranteil darstellt, in einem separaten Vorbehandlungsschritt zu sintern, um ein der Spezifikation entsprechendes grobkörniges Pulver zu erhalten.

Bedingt durch den Einsatz eines bimodalen Pulvers ist es möglich, daß erfindungsgemäß das grobkörnige Pulver und das feinkörnige Pulver gleiche oder unterschiedliche chemische Zusammensetzungen aufweisen

können. So ist es möglich, beispielsweise beide Pulver aus Zirkonoxid (unstabilisiert/teilstabilisiert/vollstabilisiert) herzustellen durch entsprechendes Vermischen verschiedener Pulverfraktionen. In gleicher Weise ist es jedoch auch möglich, unterschiedliche keramische Materialien in die unterschiedlichen Pulverfraktionen einzubringen, um somit chemisch unterschiedliche Pulver zusammen in eine homogene Mischung einzubringen. Prinzipiell ist es in diesem Sinne darüber hinaus möglich, inhomogene Pulvergemische zur Verfügung zu stellen, die die Möglichkeit bieten, innerhalb eines einzigen keramischen Verdampfermaterials Gradientenbeschichtungen auf Oberflächen aufzubringen. Durch unterschiedliche chemische Zusammensetzung entlang der Länge der Ingots läßt sich eine entsprechende Beschichtung erreichen.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung können praktisch alle bekannten keramischen Materialien eingesetzt werden. Insbesondere sind an dieser Stelle zu erwähnen die Metall- und/oder Übergangsmetall-Oxide, -Nitride, -Carbide, -Boride und/oder -Silicide. In dem eingangs erwähnten Stand der Technik wird dokumentiert, daß Zirkonoxid eine Phasenumwandlung (monoklin-tetragonal) durchläuft, die eine große Volumenänderung im Temperaturbereich von 900 bis 1200°C bedingt (3–5%), weshalb es im Stand der Technik als schwierig dargestellt wird, hochdichte Sinterkörper größerer Geometrie aus reinem Zirkonoxid herzustellen. Erfindungsgemäß gelingt jedoch die Herstellung von nicht stabilisiertem, beispielsweise Yttriumoxid-freiem, Zirkonoxid-ingots mit relativen Gründichten im Bereich von 60 bis 80%, da die erfindungsgemäßen keramischen Verdampfermaterialien (Ingots) beim Herstellungsverfahren keiner Sinterung unterliegen und diese Phasenumwandlung somit nicht auftritt. Beim Einsatz der Ingots zu Beschichtungszwecken wird dann aufgrund der äußerst schlechten Wärmeleitfähigkeit nur die Oberfläche der Ingots angeschmolzen. In den darunterliegenden tieferen Schichten sind die Pulverpartikel aufgrund der fehlenden Sinterbrücken mehr oder weniger frei gegeneinander beweglich, so daß bei Auftreten kleinster Bruchstellen, diese nicht weiter reißen bzw. gestoppt werden.

Eine weitere Ausführungsform der Erfindung besteht in dem Verfahren zur Herstellung von keramischen Verdampfermaterialien wie eingangs definiert. Hierzu wird insbesondere ein homogenes Gemisch von grobkörnigem Pulver und feinkörnigem Pulver, gegebenenfalls unter Einsatz von Preßhilfsmitteln verpreßt, der Rohling mechanisch auf das gewünschte Maß bearbeitet und gegebenenfalls vorhandene Preßhilfsmittel durch eine Wärmebehandlung unterhalb der Sinterstarttemperatur unterzogen. Von besonderer Bedeutung bei der Realisierung des Herstellungsverfahrens ist die schonende Temperaturführung zum Entziehen der Preßhilfsmittel, die deutlich unterhalb der Sinterstarttemperatur der verwendeten Pulver liegt. Durch Wahl der geeigneten Druck- und Temperaturbedingungen läßt sich die Sinterung der eingesetzten keramischen Materialien zweifelsohne vermeiden und ein vollständiger Entzug der Preßhilfsmittel garantieren.

In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das Gemisch aus grobkörnigem und feinkörnigem Pulver zunächst bei Raumtemperatur axial gepreßt und anschließend isostatisch nachverpreßt. Das isostatische Pressen ist bekanntermaßen eine Alternative gegenüber dem axialen Pressen, bei dem aufgrund innerer Spannungen und Werkzeugreibung im Pulver eine ungleichmäßige Verdichtung des Formkörpers auftritt, die sich sowohl in axialer als auch radialer Richtung erstreckt. Bei der isostatischen Formgebung erfolgt die Wahl der ungefähren Formgebung über eine entsprechende elastische Grundform. Diese wird im verschlossenen und evakuierten Zustand dann in einem Flüssigkeitsbehälter einem allseitig gleichem Druck ausgesetzt, was zu einer gleichmäßigen Verdichtung und symmetrischen Schwindung des Werkstoffs führt. Da die Form aus einem elastischen Material, meist Latex, besteht und sich druckelastisch verhält, das heißt nachgiebig, ist die Rohteil-Geometrie im Gegensatz zum Trockenpressen an den Oberflächen, insbesondere am äußeren Rand nicht exakt definiert. Der Grünkörper (geformter Körper, ungesintert) wird aus diesem Grunde maschinell nachbearbeitet, seine Festigkeit und seine Härte sind zu diesem Zeitpunkt für die entsprechenden Behandlung ausreichend.

Alternativ zu dem sequentiellen Pressen, das ausgeht von einem axialen Verpressen bei Raumtemperatur und anschließend isostatisches Pressen, ist es auch möglich, die Ingots direkt durch isostatisches Pressen herzustellen.

Besonders bevorzugt im Sinne der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von an sich im Stand der Technik bekannten Preßhilfsmitteln. Hierbei sind an erster Stelle Wachse, Seifen und hochviskose Flüssigkeiten usw. zu erwähnen, die insbesondere in einer Menge von bis zu 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-Teilen bezogen auf das Pulvergemisch, eingesetzt werden. Diese Preßhilfsmittel werden dem Ingot durch eine geeignete Wärmebehandlung deutlich unterhalb der Sinterstarttemperatur der keramischen Pulver entzogen.

Eine weitere Ausführungsform der vorliegenden Erfindung besteht in der Verwendung von keramischen Verdampfermaterialien, wie eingangs definiert, zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere im optischen Bereich oder im Turbinenbau, sowohl fliegende als auch stationäre Turbinen, durch Einwirkung hochenergetischer Strahlung.

Zur Verbesserung des Wirkungsgrades für moderne Triebwerke wird eine Verringerung des Treibstoffverbrauches angestrebt. Eine Möglichkeit hierfür besteht in der Erhöhung der Verbrennungstemperatur in der Brennkammer. Diese konnte in der Vergangenheit durch Legierungsentwicklungen und Kühlung von Komponenten kontinuierlich gesteigert werden. Die Nickel-Superlegierungen finden im Turbinenbau im Bereich der hochbelasteten Komponenten ihre Anwendung und werden bei Temperaturen von bis zu 95% ihres Schmelzpunkts eingesetzt. Im Stand der Technik bekannt sind Beschichtungen dieser Turbinenschaufeln aus keramischen Materialien mit extrem geringer Wärmeleitfähigkeit ($1 \text{ bis } 2 \text{ Wm}^{-1}$), die als Wärmedämmschichten außen auf die Turbinenschaufeln angebracht werden und diese somit ummanteln. Die Dicke dieser Schichten beträgt beispielsweise 0,1 bis 0,3 mm, wodurch sich eine Temperaturabsenkung des metallischen Substrat um 100 bis 200°C erzielen läßt. Als Beschichtungsmaterial wird bevorzugt Zirkonoxid verwendet, das eine hohe Wärmedämmung und eine der Nickelsuperlegierung ähnliche thermische Ausdehnung aufweist. Erfindungsgemäß ist die Stabilisierung von Zirkonoxid zur Verwendung in diesen Beschichtungen nicht erforderlich. Mittlerweile finden auch thermische Schutzschichten Anwendung bei stationären Gasturbinen. In gleicher Weise läßt sich das

keramische Verdampfermaterial auch im optischen Bereich, insbesondere zur Beschichtung von Brillengläsern einsetzen.

Ausführungsbeispiele

In den nachfolgend aufgeführten Ausführungsbeispielen soll die Anwendbarkeit des entwickelten Verfahrens auf die Herstellung von zur Zeit kommerziell erhältlichen teilstabilisierten Zirkonoxidingots und neuen chemischen Zusammensetzungen beschrieben werden.

Beispiel 1

In diesem Ausführungsbeispiel wird die Herstellung eines Zirkonoxidingots mit 3 Mol-% Yttriumoxid und einem durch die Pulverherstellung bedingten Gehalt an Hafniumoxid (weniger als 2 Mol-%) beschrieben. Es handelt sich hierbei um eine den kommerziell erhältlichen Ingots ähnliche chemische Zusammensetzung, der Stabilisatorgehalt liegt allerdings etwas niedriger.

Die für die Mischungen verwendeten handelsüblichen Pulvern (A) und (B) wiesen eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung auf. Das erste, zunächst noch feine Pulver (A) mit einer mittleren Partikeldurchmesser $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ (BET $16 \text{ m}^2/\text{g}$) enthält 4 Mol-% Yttriumoxid, das feine Pulver (B) ist urstabilisiert mit einer mittleren Partikeldurchmesser $d_{50} = 0.3 \mu\text{m}$ (BET $12 \text{ m}^2/\text{g}$). Diese Pulver (B) zeichneten sich gegen gegenüber den meisten erhältlichen Zirkonoxidpulvern durch einen geringen Gehalt an Hafniumoxid aus, der auf das unterschiedliche Herstellungsverfahren und Ausgangsmaterialien zurückzuführen ist.

Das verwendete grobe Pulver wurde selbst hergestellt. Aus dem durch das vom Hersteller durchgeführte Sprühtrocknen, kugelförmig vorliegenden Pulver (A) konnte durch Sintern einer losen Schüttung bei $1450^\circ\text{C}/1 \text{ Stunde/Luft}$ ein grobes Pulver (A*) mit einem mittleren Partikeldurchmesser $d_{50} = 51.8 \mu\text{m}$ hergestellt werden.

Als erster Schritt für die Herstellung der Ingots wird generell der Einfluß des Pulvermischungsverhältnisse auf die Gründichte von Preßlingen untersucht. Das Processing soll hier beispielhaft beschrieben werden. Für die Voruntersuchungen wurden jeweils 20 Gramm der entsprechenden Pulvermischung aufbereitet und entsprechend kleine Preßlinge (2–5 Gramm) hergestellt. Für die Formgebung wurde eine fliegende Matrize mit 16.5 mm Durchmesser verwendet.

Die jeweiligen Pulvermischungen und Preßhilfsmittel (1 Gew.-Teile SS, 1 Gew.-Teile ST, 2 Gew.-Teile PEG 600, 2 Gew.-Teile EP (Produktbezeichnung der Hersteller)) wurden in einer alkoholischen Lösung (Isopropanol) naß gemischt. In diesem Falle erfolgte das Mischen mittels Ultraturrax, kann aber auch bei der entsprechenden Wahl der Mahlparameter in Kugelmøhlen bzw. Planetenmøhlen durchgeführt werden. Anschließend wurde die Pulversuspension im Rotationsverdampfer unter Vakuum getrocknet, gesiebt und im Taumelmischer granuliert. Die Preßlinge wurden bei 50 MPa axial vorgepreßt und anschließend in evakuierten Latexhüllen bei 200 MPa isostatisch nachverdichtet. Die Gründichte für unterschiedliche Pulvermischungen wurde nach dem Entzug der Preßhilfsmittel bestimmt und ist in der Tabelle 1 wiedergegeben. Es zeigte sich, daß für einen großen Mischungsbereich die bei den kommerziell erhältlichen Ingots eingestellte Dichte schon als Preßlingsgründichte erreicht werden kann. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß sich ein vom Pulvermischungsverhältnis abhängiger Yttriumoxidgehalt des Ingots ergab.

Tabelle 1

Mengen grobkörniges Pulver [Vol.%]	Mengen feinkörniges Pulver [Vol.%]	absolute Gründichte $[\text{g}/\text{cm}^3]$	relative Gründichte %
0	100	3.00	49.6
50	50	3.77	62.3
65	35	4.03	66.6
75	25	4.14	68.5
85	15	4.09	67.5
95	15	3.94	65.1

Für die Herstellung eines Ingots wurden 200 g einer Pulvermischung aus 65 Vol.-% grobkörnigem Pulver (A*) und 35 Vol.-% feinkörnigem Pulver (B) und Preßhilfsmittel (6 Gew.-% Wachs) gemäß dem oben beschriebenen Processings aufbereitet. Diese Pulvermischung wurde in einer fliegenden Matrize (Durchmesser 55 mm) axial vorgepreßt und anschließend isostatisch nachverdichtet. Für das Ingot ergab sich eine relative Gründichte von 65%. Die Abweichung der Gründichte im Vergleich zu den vorher durchgeführten Versuchen ist durch das

andere Durchmesser/Höhenverhältnis während des Pressens zu erklären.

Nach der mechanischen Bearbeitung mittels Drehen wurden dem Ingot die Preßhilfsmittel durch eine Wärmebehandlung an Luft entzogen (in 900 min auf 450°C, 2 Std. halten, freie Ofenabkühlung). Unter den für die Verdampfung von Yttriumoxid teilstabilisiertem Zirkonoxid üblichen Parametern wurden mit dem Ingot Probeverdampfungen durchgeführt, welche sehr zufriedenstellend verliefen. Das Ingot wurde mehrmals aufgeheizt und abgekühlt und zeigte sich thermoschockbeständig. Das Schmelzbad selber war ruhig und spritzerfrei.

Beispiel 2

In Ausführungsbeispiel 2 soll die Herstellung eines unstabilisierten Zirkonoxidingots beschrieben werden. Diese Qualität ist zur Zeit nicht kommerziell erhältlich. Es wurden zwei verschiedene unstabilisierte kommerziell erhältliche Zirkonoxidpulver verwendet, die sich insbesondere durch sehr geringe Hafniumoxidgehalte (< 100 ppm) auszeichnen. Das grobe Pulver wies im Anlieferungszustand eine spezifische Oberfläche von 6,4 m²/g mit einem mittleren Partikeldurchmesser $d_{50} = 0,57 \mu\text{m}$ auf. Aus diesem Ausgangspulver wurde durch Sintern bei 1450°C/1h in Luft ein gröberes Pulver (A*) hergestellt. Aufgrund der länglichen Partikelausbildung nach dem Sintern konnte die mittlere Partikelgröße nach dem Sintern mittels Lasergranulometer und Sieben nicht exakt bestimmt werden, wurde jedoch zu wenigstens 98,3 μm angenommen. Die spezifische Oberfläche war jedoch kleiner als 0,5 m²/g. Das feine Pulver (B) war gekennzeichnet durch eine spezifische Oberfläche von 12 m²/g bzw. einem mittleren Partikeldurchmesser $d_{50} = 0,30 \mu\text{m}$. In Analogie zu Beispiel 1 wurden 200 g einer Pulvermischung (65% grobes gesintertes Pulver (A*) und 35% feines Pulver (B)) aufbereitet und zu einem Ingot gepreßt. Diese Pulvermischung wurde mit einem axialen Preßdruck von rund 40 MPa vorgepreßt und anschließend bei 200 MPa isostatisch nachverdichtet. Bei dem verwendeten Matrizendurchmesser von 55 mm ergab sich nach der Formgebung ein Ingotsdurchmesser von 49,1 mm, so daß auf eine weitere spanende Formgebung verzichtet werden konnte. Durch eine anschließende Wärmebehandlung (in 900 min auf 450°C, 2 Std. halten, freie Ofenabkühlung) wurden die Preßhilfsmittel entzogen und die relative Dichte des Ingots zu 59% bestimmt.

Basierend auf den für die Verdampfung von teilstabilisierten Zirkoniumdioxid ermittelten Parametern wurde ein Verdampfungsversuch durchgeführt. Das Verhalten während der Verdampfung war gut, das Schmelzbad ruhig und spritzerfrei. Das Ingot erwies sich als sehr thermoschockbeständig, so daß es den durch auftretende Elektronenstrahlanonenausfälle, beziehungsweise Überschlüge bedingte, schnellen Abkühlen und anschließenden Aufheizen ohne Probleme standhielt.

Beispiel 3

Durch die Herstellung und erfolgreiche Verdampfung eines Aluminiumoxidingots konnte der allgemeine, das heißt werkstoffunabhängige Charakter des entwickelten Herstellungsverfahrens unterstrichen werden. Es wurden in Analogie zu Beispiel 1 und 2 ebenfalls zwei verschiedene Ausgangspulver verwendet. Bei dem feinen Pulver (B) handelte es sich um ein hochreines Aluminiumoxid mit einer spezifischen Oberfläche von 9 bis 12 m²/g und mit einem mittleren Partikeldurchmesser $d_{50} = 0,6 \mu\text{m}$.

In Analogie zu Beispiel 1 und 2 wurde das zweite Pulver zwecks Vergrößerung noch einer zusätzlichen Glühung unterzogen. Ausgehend vom Pulvertyp (A) (reines Aluminiumoxid, BET = 0,8 bis 1,2 m²/g) wurde durch Glühung einer losen Pulverschüttung bei 1450°C/1 Stunde/Luft die grobe Pulverfraktion (Ag) hergestellt. Das geglühete Pulver wies einen mittleren Partikeldurchmesser $d_{50} = 22,0 \mu\text{m}$ auf.

Es wurden aus 130 g (65%) des groben Pulvers (Ag) (1450°C/1h), 70 g (35%) des feinen Pulvers (B) und 6 Gew.-Teilen Preßhilfsmittel (Wachs) eine Pulvermischung in Analogie zu Beispiel 1 hergestellt. Das aufbereitete Pulver wurde mit einem axialen Preßdruck von rund 40 MPa vorgepreßt und anschließend bei 200 MPa isostatisch nachverdichtet. Bei dem verwendeten Matrizendurchmesser von 55 mm ergab sich nach der Formgebung ein Ingotsdurchmesser von 48,8 mm, so daß auf eine spanende Formgebung verzichtet werden konnte. Durch eine anschließende Wärmebehandlung an Luft (in 900 min auf 450°C, 2 Std. halten, freie Ofenabkühlung) wurden die Preßhilfsmittel vollständig entzogen und die relative Dichte des Ingots zu 63% bestimmt.

Basierend auf den Erfahrungen im Bereich des Verdampfens von Zirkonoxid wurden neue Parameter für das Verdampfen von Aluminiumoxid entwickelt. Dieses wurde notwendig durch das unterschiedliche Verdampfungsverhalten von Aluminiumoxid im Vergleich zum Zirkonoxid, was schon im deutlich geringeren Schmelzpunkt zum Ausdruck kommt. Das wie oben beschriebene hergestellte Ingot wurde Probenverdampfungen unterzogen. Das sich ausbildende Schmelzbad war im allgemeinen ruhig, es trat aber eine geringe Anzahl an gutmütigen Blasen auf (das heißt langsames Auftauchen, minimale Spritzerbildung). Nach dem Abkühlen wies der Ingot im Bereich des ehemaligen Schmelzbades eine glasartig erstarrte Oberfläche mit einem feinen Rißnetzwerk auf. Weiter unterhalb traten einige größere Risse auf, die jedoch nicht zu einem katastrophalen Versagen des Ingots führten und somit unkritisch waren. Trotz der gegenüber dem Zirkonoxid um eine Größenordnung größeren Wärmeleitfähigkeit war der sich ausbildende Schmelzsumpf klein, was auf die deutliche Verringerung der Wärmeleitfähigkeit durch die Porosität und insbesondere die fehlenden Feststoffverbindungen, wie sie ansonsten nach dem Sintern vorliegen, zurückzuführen ist.

Patentansprüche

1. Keramische Verdampfermaterialien (Ingots) für die Beschichtung von Gegenständen mittels physikalischem Abscheiden aus der Gasphase umfassend ein nicht gesintertes Gemisch wenigstens zweier Pulverfraktionen aus 50 bis 90 Vol.-% eines grobkörnigen Pulvers und 10 bis 50 Vol.-% eines feinkörnigen Pulvers, wobei der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} des feinkörnigen Pulvers höchstens ein Drittel des mittleren

Partikeldurchmessers des grobkörnigen Pulvers beträgt

2. Keramische Verdampfermaterialien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch grobkörniges Pulver in einer Menge von 60 bis 85 Vol.-% und feinkörniges Pulver in einer Menge von 15 bis 40 Vol.-% umfaßt.

3. Keramische Verdampfermaterialien nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die relative Gründichte 50 bis 80%, insbesondere 70 bis 80% beträgt.

4. Keramische Verdampfermaterialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der mittlere Partikeldurchmesser d_{50} des feinkörnigen Pulvers höchstens ein Fünftel bis ein Zehntel des Partikeldurchmessers des grobkörnigen Pulvers beträgt.

5. Keramische Verdampfermaterialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die absoluten Partikeldurchmesser des grobkörnigen Pulvers weniger als 20%, insbesondere weniger als 10% Überlappung mit dem absoluten Partikeldurchmesser des feinkörnigen Pulvers aufweisen.

6. Keramische Verdampfermaterialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Zusammensetzung des grobkörnigen Pulvers der chemischen Zusammensetzung des feinkörnigen Pulvers entspricht.

7. Keramische Verdampfermaterialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Zusammensetzung des grobkörnigen Pulvers ungleich der chemischen Zusammensetzung des feinkörnigen Pulvers ist.

8. Keramische Verdampfermaterialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Zusammensetzung der Pulver ausgewählt ist aus Metall- und/oder Übergangsmetall-Oxiden, -Nitriden, -Carbiden, -Boriden und/oder -Siliciden.

9. Keramische Verdampfermaterialien nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver aus nicht stabilisiertem, insbesondere Yttriumoxid-freiem Zirkonoxid besteht.

10. Keramische Verdampfermaterialien nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Pulver aus Aluminiumoxid besteht.

11. Verfahren zur Herstellung von keramischen Verdampfermaterialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß insbesondere homogene Gemische von grobkörnigem Pulver und feinkörnigem Pulver gegebenenfalls unter Einsatz von Preßmitteln verpreßt, der erhaltene Rohling mechanisch auf das gewünschte Maß bearbeitet und gegebenenfalls vorhandene Preßhilfsmittel durch eine Wärmebehandlung unterhalb der Sinterstarttemperatur verflüchtigt werden.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch bei Raumtemperatur axial preßt und anschließend isostatisch nachverpreßt.

13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Gemisch isostatisch verpreßt.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man als Preßhilfsmittel Wachse, Seifen und hochviskose Flüssigkeiten, insbesondere in einer Menge von bis 10 Gew.-Teilen, vorzugsweise 2 bis 6 Gew.-Teilen, bezogen auf das Pulvergemisch einsetzt.

15. Verwendung von keramischen Verdampfermaterialien nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 zur Beschichtung von Gegenständen, insbesondere im optischen Bereich oder Turbinenbau, insbesondere Flugzeugturbinen oder stationäre Turbinen durch Einwirkung hochenergetischer Strahlung.

16. Verwendung nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß man Turbinenschaufeln, insbesondere Laufschaufeln, von fliegenden Triebwerken oder stationären Gasturbinen beschichtet.